

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

### BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



51

Int. Cl.:

C 11 d

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

23 e, 2

AUS 3451935

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1617 190

Aktenzeichen: P 16 17 190.7 (P 41977)

Anmeldetag: 22. April 1967

Offenlegungstag: 18. Februar 1971

Ausstellungspriorität: —

50

Unionspriorität

52

Datum:

25. April 1966

6. März 1967

53

Land:

V. St. v. Amerika

51

Aktenzeichen:

544705

620603

54

Bezeichnung:

Körniges, Enzyme enthaltendes Waschmittel

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Procter & Gamble European Technical Center, Strombeek-Bever  
(Belgien)

Vertreter:

Beil, W., Dr.; Hoeppener, A.; Wolff, H. J., Dr.; Beil, H. Chr., Dr.;  
Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt-Höchst

72

Als Erfinder benannt:

Roald, Arnvid Sverre, Wezembeek-Oppem;  
Oude, Nicolaas Tieme de, Brüssel

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 24. 10. 1969

ORIGINAL INSPECTED

1617190

Dr. Walter Beil  
Alfred Hoeppener  
Dr. Hans Joachim Wolff  
Dr. Hans Chr. Beil  
Rechtsanwälte  
Frankfurt a. M.-Höchst  
Adelonsstraße 58 - Tel. 31 26 49

21. April 1967

Unsere Nr. 13 804

Procter & Gamble European Technical Center  
Strombeek-Bever /Belgien

Körniges, Enzyme enthaltendes Waschmittel

Die Erfindung bezieht sich auf eine Waschmittelszusammensetzung, welche ein auf einem körnigen Träger, der ein hydratisierbares Salz ist, aufgebracht, pulverisiertes Enzym enthält. Die Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zum Aufbringen von gepulverten Enzymen auf den körnigen Träger.

Waschmittel, welche Enzyme enthalten, sind seit langen bekannt, zum Beispiel aus dem USA-Patent 1 882 270.

109808/1042

- 2 -

Enzyme unterstützen den Waschprozeß, indem sie Schmutz und Flecken angreifen, die sich auf dem verschmutzten Gewebe befinden. Bei diesem Angriff werden Schmutz und Flecken zersetzt oder verändert, so daß sie während des Waschens leichter entfernbar sind.

Enzyme können entweder in einem Einweich- oder Vorwaschprodukt verwendet werden, welches dazu dient, das beschmutzte Gewebe für eine bessere Reinigung der Gewebe in einer herkömmlichen Hauptwäsche vorzubereiten, oder sie können als eine Komponente eines Detergensansatzes verwendet werden, welcher herkömmliche Reinigungsmittel enthält. Die für solche Waschprozeße geeigneten Enzyme liegen gewöhnlich in feinverteilter Pulverform vor. Enzyme sind teure und stark wirksame Materialien, die mit Bedacht angesetzt und gebraucht werden müssen. Solche feinen Pulver konzentrierter Materialien sind schwierig zu handhaben, schwierig zu bemessen und schwierig in einem Ansatz unterzubringen.

Die bisher bekannten enzymhaltigen Waschmittel sind mechanische Gemische aus einem feinen Enzympulver und anderen körnigen Materialien. Enzympulver in solchen mechanischen Gemischen haben die Neigung, sich abzusondern, was zu einem ungleichmäßigen Produkt führt. Ungleichmäßigkeit bedeutet aber ein unzuverlässiges Produkt beim Gebrauch, insbesondere beim Abmessen. Solche mechanischen Gemische haben aufgrund der Beweglichkeit des Enzympulver in dem Gemisch Stabilitätsprobleme; das Enzympulver wird Gemischbestandteilen und Umgebungsbedingungen ausgesetzt, die entweder das Enzym angreifen oder seinen Abbau fördern können. Z.B. pflegt Feuchtigkeit den Selbstabbau des Enzyms zu bewirken; viele Enzyme sind unverträglich mit stark alkalischen Detergensmaterialien, wie Ätznatron, insbesondere in Gegenwart von Feuchtigkeit.

ORIGINAL INSPECTED

109800/1942

Das erfindungsgemäße, körnige Waschmittel enthält ein pulverförmiges Enzym auf einen Träger aufgebracht, womit die den herkömmlichen Produkten anhaftenden Nachteile vermieden werden. Der körnige Träger enthält ein teilweise hydratisiertes, hydratisierbares Salz. Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung besteht im Aufbringen des pulverförmigen Enzyms auf einen solchen körnigen Träger in Gegenwart von Wasser.

Das Enzympulver wird auf einen körnigen Träger aufgebracht, der ein teilweise hydratisiertes, hydratisierbares Salz von einem pH-Wert im Bereich von 4-12 enthält. Die bei diesem Aufbringen erzielte enge Verbindung isoliert das Enzympulver von anderen in enzymhaltigen Produkten verwendeten Materialien, welche das Enzym hinsichtlich seiner Stabilität und Wirksamkeit nachteilig beeinflussen könnten. Unter Enzymwirksamkeit versteht man seine Fähigkeit, den erwünschten Schmutzabbau zu bewirken. Unter Enzymstabilität versteht man seine Fähigkeit, die Wirksamkeit zu behalten. Das Aufbringen des Enzympulvers auf die größeren Trägerkörner vermeidet die Absonderung, die bei den bekannten, mechanischen Gemischen auftrat.

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen muß das Salz, das in einem oder als ein körniger Träger verwendet wird, wasserlöslich und in einem hydratisierbaren Zustand sein, damit es die gewünschten Vorteile hinsichtlich Haftvermögen und Stabilität bringt. Das Enzympulver wird auf den körnigen

Träger in Gegenwart von Wasser aufgebracht, wobei das Wasser gewöhnlich als Träger für das Enzym während des Aufbringens dient. Durch den Kontakt des körnigen Trägers mit dem Enzympulver in Gegenwart von Wasser wird Wasser durch das hydratisierbare Salz in dem Träger in einer solchen Weise aufgenommen, daß das Enzympulver auf die Oberfläche der Trägerkörner aufzieht, wie es ähnlich in einem Löschpapier oder Schwamm eintritt, wobei trockenes Enzympulver auf der Oberfläche der Körner zurückbleibt. In dem Maße, in dem das auf den Träger aufgebrachte Enzym in dem Wasser gelöst ist, kann etwas Enzym in den körnigen Träger hineingezogen und sowohl darin als auch darauf haften.

Das beim Aufbringen vom körnigen Träger aufgenommene Wasser führt zu einer teilweisen Hydratisierung des hydratisierbaren Salzes bis zu einer fast völligen Hydratisierung. Der verbleibende Rest an Hydratisierbarkeit des hydratisierbaren Salzes ermöglicht es, daß weitere Feuchtigkeit in den erfindungsgemäßen Waschmitteln, welche sonst einen Abbau des aufgebrachten Enzympulvers bewirken könnte, von dem hydratisierbaren Salz des körnigen Trägers als zusätzliches Hydratationswasser aufgenommen werden kann. Das beim Kontakt mit dem Enzym aufgenommene Wasser reicht nicht aus, um einen Abbau des Enzyms zu bewirken. Das führt zu einem viel günstigeren Stabilitätsverhalten der Waschmittel, die das Enzym und einen körnigen Träger enthalten.

Zwar werden moderne Waschmittel und Detergenzzusammensetzungen gut verpackt, jedoch sind sie anfänglich in der Packung oder

nachdem die Packung geöffnet ist und der Inhalt wiederholt gebraucht wird, der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben, da das Enzympulver auf den körnigen Träger aufgebracht ist, viel bessere Stabilitätseigenschaften als die herkömmlichen mechanischen Gemische, in denen das Enzympulver offen und beweglich ist.

Die als oder im körnigen Träger der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten wasserlöslichen, hydratisierbaren Salze weisen bestimmte Merkmale hinsichtlich pH-Wert und Hydratationseigenschaften auf. Der in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendete Ausdruck "hydratisierbares Salz" bezeichnet eine Verbindung mit den gewünschten Eigenschaften oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

Sowohl der körnige Träger als auch das dafür verwendete hydratisierbare Salz sollten in wässriger Lösung einen pH-Wert von 4-12 haben. Wenn das zum Aufbringen auf den körnigen Träger ausgewählte Enzympulver seine optimale Wirksamkeit und Stabilität in einer sauren Umgebung entfaltet, dann werden körnige Träger und hydratisierbare Salze mit pH-Werten von 4-7 eingesetzt. Aus analogen Gründen werden neutrale oder schwach alkalische pH-Werte von 7-8 verwendet. Körnige Träger und hydratisierbare Salze, die pH-Werte im Bereich von 4-8 ergeben, wirken im Allgemeinen ausschließlich als ein Träger für das pulverförmige Enzym. Wenn der körnige Träger und das darin verwendete hydratisierbare Salz außer als Träger für das Enzympulver noch als Detergens oder Detergenskomponente wirken, dann werden Materialien verwendet, die noch höhere



pH-Werte im Bereich von 4-12, vorzugsweise 8-11 liefern. Wasserlösliche, hydratisierbare Gerüststoffsalze, die, wie nachfolgend beschrieben, in körniger Form selbst oder als Bestandteil eines Vielkomponentendetergenskornes als körniger Träger oder in einem solchen eingesetzt werden, ergeben pH-Werte in diesem bevorzugten Bereich von 8-11.

Das hydratisierbare Salz und das pulverförmige Enzym werden vorzugsweise im pH-Wert einander angepaßt, d.h. die Eigen-pH-Werte des Enzyms und des Salzes liegen innerhalb einer oder zwei pH-Wert-Einheiten. Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist jedoch eine solche pH-Wert-Anpassung nicht entscheidend, da die Feuchtigkeitabsorptionsfähigkeit des teilweise hydratisierten, hydratisierbaren Salzes die Feuchtigkeit von der Enzym-Träger-Zwischenfläche fernhält, wodurch vermieden wird, daß ein pH-Unterschied zwischen Salz und Enzym einen Abbau des Enzyms bewirken kann.

Das als oder in dem körnigen Träger verwendete hydratisierbare Salz sollte sein Hydratationswasser fest behalten und sollte mit Leichtigkeit mehr Wasser aufnehmen, um seine Aufgabe gemäß der Erfindung erfüllen zu können. Geeignete hydratisierbare Salze sind solche, die einen Wasserdampfdruck von nicht mehr als etwa 13,15 mm Hg bei 20°C und Atmosphärendruck aufweisen. Dieser Dampfdruck entspricht einer relativen Feuchtigkeit von 75%, gemessen über dem hydratisierbaren Salz bei diesen Bedingungen. Hydratisierbare Salze mit niedrigeren Dampfdrücken werden bevorzugt. Der Dampfdruck ist je nach der Verbindung und dem bereits in der Verbindung enthaltenen Hydratationswasser verschieden. Ein wasserfreies

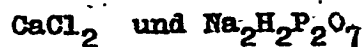
109808/1942

Salz hat keinen Dampfdruck. Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hat das hydratisierbare Salz immer etwas Hydrationswasser und einen gewissen Dampfdruck, je nachdem, wieviel Wasser zum Aufbringen des pulverförmigen Enzyms auf den körnigen Träger verwendet wurde. Für das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung können sowohl wasserfreie als auch teilweise hydratisierte, hydratisierbare Salze als Ausgangsmaterial verwendet werden.

Ein weiteres wichtiges Merkmal der hydratisierbaren Salze ist ihre Fähigkeit, Hydrationswasser aufzunehmen. Ihre Kapazität hierfür sollte vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1,3 kg Wasser pro kg wasserfreies, hydratisierbares Salz liegen. Ein kg wasserfreies Natriumtripolyphosphat hydratisiert etwa 0,3 kg Wasser.

Als Beispiele für geeignete wasserlösliche, hydratisierbare Salze zur Verwendung als oder in einem körnigen Träger werden die folgenden genannt:

I - Hydratisierbare Salze einer Säure mit einer großen und einer Base mit einer kleinen Dissoziationskonstante, die einen pH-Wert von etwa 4 bis etwa 7 ergeben, z.B.



II - Hydratisierbare Salze einer Säure und einer Base mit etwa den gleichen Dissoziationskonstanten und einem pH-Wert von etwa 7 - 8, z.B.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ , Ammoniumsalze höherer Fettsäureseifen ( $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ ),  $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ , Tetraammoniumäthanhydroxydiphosphonat.

III - Hydratisierbare Salze einer Säure mit einer kleinen und einer Base mit einer großen Dissoziationskonstante (z.B. Gerüststoffsalze) die einen pH-Wert von etwa 8-11 oder 12 haben, z.B.

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , Trinatriummethan- oder -äthanhydroxydiphosphonat, trinatriummethan- oder -äthandiphosphonat, Tetranatriumäthantriphosphonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Natriumsalze höherer Fettsäureseifen ( $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$ ),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , Trinatriumnitrilotriacetat, Di-, Tri- und Tetranatriumäthylendiaminotetraacetat.

Diese Liste ist nur beispielhaft. Viele andere hydratisierbare Salze, die den gewünschten pH-Wert, Dampfdruck und Hydratationsverhalten aufweisen, können verwendet werden. Die Kationen solcher hydratisierbarer Salze können ein Alkalimetall, wie Natrium, Lithium oder Kalium, Ammonium, Alkanolammonium (z.B. Triäthanolammonium), und Erdalkalimetalle, wie Calcium und Barium sein. Auch Gemische solcher Salze können verwendet werden.

Die Hydratationskapazität vieler dieser hydratisierbaren Salze schwankt und kann von 1 bis zu 10 oder 12 Mol Wasser reichen.

Die bevorzugten hydratisierbaren Salze sind Natrium-Gerüststoffsalze, wie Natriumtripolyphosphat, Natriumtetraborat, Natriumpyrophosphat. Diese Gerüststoffsalze haben in einer ihrer teilweise hydratisierten Formen einen Wasserdampfdruck von weniger als 13,15 mm Hg bei 20°C und 1 atm. Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat und Natriumtetraborat haben pH-Werte von etwa 9 - 10.

109808/1942

Mit dem auf den körnigen Träger aufgetragenen Enzympulver ist das hydratisierbare Salz vorzugsweise zu nicht mehr als 90% hydratisiert (bezogen auf das gesamte Hydratationsvermögen), damit noch eine gewisse Kapazität für weitere Hydratation übrigbleibt, wenn das Produkt weiterer Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Zweckmäßigerweise beträgt dieser Wert nicht mehr als etwa 50% des gesamten Hydratationsvermögens. Im allgemeinen werden etwa 33% des gesamten Hydratationsvermögens des hydratisierbaren Salzes beansprucht, wenn das pulverförmige Enzym auf den körnigen Träger aufgebracht wird.

Das hydratisierbare Salz kann entweder als solches als körniger Träger verwendet werden oder es kann einen Bestandteil eines körnigen Vielkomponententrägers bilden. Die anderen Komponenten des körnigen Trägers, falls das hydratisierbare Salz nur ein Teil davon ist, können aus Strecksalzen, organischen Detergentien, Gerüststoffsalzen mit ungenügendem Hydratationsvermögen sowie anderen Detergenskomponenten üblicher Art bestehen. Der erfindungsgemäße körnige Träger hat eine Teilchengröße von etwa 0,075 bis etwa 3,333 mm. Das entspricht der Teilchengröße von Körnern, die durch ein 6 - Maschen-Sieb hindurchgehen und auf einem 200-Maschen-Sieb zurückbleiben (Tyler-Standardsieb). Ein bevorzugter Teilchengrößenbereich ist 0,2 bis 2 mm. Waschmittel, wie die herkömmlichen, sprühtrockneten Granulate liegen in diesem Größenbereich und sind leicht abzumessen und stauben nicht beim Gebrauch. Der körnige Träger hat vorzugsweise eine Dichte im Bereich von etwa 0,2 g/ccm bis etwa 0,8 g/ccm.

109808/1942

Die hydratisierbaren Salze können 20 bis 100% des körnigen Trägers ausmachen. Vorzugsweise enthält der körnige Träger 40 bis 90% des hydratisierbaren Salzes, damit eine hinreichende Hydratationskapazität übrigbleibt und damit die Einarbeitung anderer gewünschter Komponenten in den körnigen Träger, z.B. organischer Detergentien möglich ist. Wenn ein organisches Detergens mit dem hydratisierbaren Salz, insbesondere einem hydratisierbaren Gerüststoffsalt verwendet wird, liegt das Verhältnis von Salz zu Detergens zwischen 1:4 und 20:1, vorzugsweise 1:1 und 9:1. Der körnige Träger kann auch geringere Mengen anderer Materialien enthalten, z.B. Korrosionsinhibitoren, wie Benzotriazol, Schmutzablagerungsverhüter, wie Natriumkarboxymethylzellulose, optische Aufheller, Bakterizide, Geruchstoffe und Farbstoffe. Diese wahlweise verwendeten Komponenten werden gewöhnlich in Mengen von bis zu 2 bis 5%, bezogen auf das Gewicht des körnigen Trägers verwendet.

Der körnige Träger mit den darauf aufgetragenen Enzym kann als solcher als ein Vorwasch- oder Einweichmittel oder, wenn er eine Detergenskomponente, z.B. ein hydratisierbares Gerüststoffsalt enthält, als ein Reinigungsmittel verwendet werden. Der körnige Träger mit dem darauf aufgetragenen Enzym kann mit anderen körnigen Detergensmaterialien von etwa der gleichen Teilchengröße und Dichte zu einem Vielkomponenten-Grobwaschmittel verschnitten werden, welches eine Vielzahl von wünschenswerten Eigenschaften aufweist. In einem solchen Falle macht der körnige Träger mit dem Enzym vorzugsweise

etwa 0,2 bis etwa 30 Gew.% einer solchen Vielkomponenten-Detergenzzusammensetzung aus und ist in dieser Zusammensetzung gleichmäßig verteilt, so daß jede willkürliche Probe etwa der gleichen Rezeptur entspricht wie jede andere Probe. Bei Verwendung von weniger als etwa 0,2% Träger + Enzym ist eine Gleichförmigkeit nur sehr schwer möglich; mehr als 30% verringern die Vorteile eines solchen Gemisches, welches häufig als Grundansatz bezeichnet wird. Gewünschtenfalls kann der Träger mit dem Enzym zu einer leuchtenden Farbe gefärbt und mit einem weissen oder hellgefärbten körnigen Detergenssystem vermischt werden, so daß eine Zusammensetzung entsteht, die ein auffallendes, gesprenkeltes Aussehen besitzt, etwa gemäß dem Kanadischen Patent 577 479.

Ein solches Gemisch, gleich ob mit oder ohne Farbstoff, hat den Vorteil, daß es die Einverleibung von Enzymen in eine Vielkomponenten-Detergenzzusammensetzung erlaubt, in welcher der Gesamtanteil der mit Enzympulver zu behandelnden Körner relativ klein ist. Die waschtechnischen Vorteile von Enzymen werden mit bereits geringen Mengen an Enzymen in einer Detergenzzusammensetzung erzielt. Deshalb ist es wirksamer, eine geringere Menge eines körnigen Trägers, der einen mäßigen Gehalt an aufgebrachtem Enzym enthält, mit einer größeren Menge enzymfreier Körner zu mischen, als eine sehr kleine Menge Enzyme auf jedes der Körner in einem körnigen Detergensprodukt aufzubringen. Ausserdem ist der körnige Träger dazu bestimmt, die Stabilität zu erhöhen, während die Detergenzzusammensetzung nicht die Bedingungen für optimale Stabilität liefern kann.

- 12 -

In einer Vielkomponenten-Detergenezusammensetzung, die etwa 0,2% bis etwa 30% des körnigen Trägers mit dem darauf aufgetragenen Enzym enthält, können die restlichen 70% bis 99,8% körnige Detergensmaterialien herkömmlicher Art sein. Im allgemeinen sind solche Materialien Gemische aus Gerüststoffen und organischen Detergentien in Gewichtsverhältnissen von 1:4 bis 20:1. Die Gerüststoffe können vom hydratisierbaren Typ sein, wie er für den körnigen Träger erforderlich ist, oder können von einem anderen Typ sein, wie beispielsweise die Polycarboxylat-Gerüststoffsalze des USA-Patents 3 308 067.

Gleichgültig, ob das hydratisierbare Salz das ganze oder nur einen Teil eines bestimmten körnigen Trägers des gewünschten Teilchengrößenbereiches ausmacht, kann es in beliebiger feinverteilter physikalischer Form vorliegen, z.B. als körniges wasserfreies Natriumtripolyphosphat, welches eine relativ hohe Dichte hat, oder als hitzgetrocknetes oder agglomeriertes, hydratisierbares, salzhaltiges Teilchen, das eine verminderte Dichte und einen vergrößerten Oberflächenbereich besitzt, wie es als Ergebnis einer Trocknungs- oder Agglomerationsstufe erhalten wird. Herkömmliches sprühgetrocknetes, synthetisches

ORIGINAL INSPECTED

109808/1942

Detergensgranulat kann verwendet werden, da es einen bedeutenden Gehalt an hydratisierbarem Salz, insbesondere Gerüststoffsaltz, wie Natriumtripolyphosphat aufweist.

Ein körniger Träger, der mit Vorteil benutzt werden kann, besteht aus sprühgetrocknetem Detergensgranulat, welches Natriumtripolyphosphat und ein anionisches organisches synthetisches Detergens in einem Gewichtsverhältnis von 8:1 bis 2:1 enthält, weniger als 4% und vorzugsweise weniger als 2,5% Feuchtigkeit (Hydratationswasser) aufweist und welches frei ist von dem stark alkalischen Natriumsilikat, das üblicherweise in sprühgetrocknetem synthetischem Detergensgranulat verwendet wird.

Auch ein Natriumtetraborat von geringer Dichte kann als körniger Träger verwendet werden. Es hat ein durchschnittliches Schüttgewicht von etwa 0,4 bis 0,6 g/ccm, und einen Feuchtigkeitsgehalt (Hydratationswasser) von weniger als 4%, vorzugsweise weniger als 2,5%. Es wird gebildet durch Erhitzen von Natriumborat-Dekahydrat, indem man dieses abwärts durch eine Kammer fallen läßt, welche aufsteigende Luft einer Temperatur von etwa 232 - 288°C enthält.



Die erfindungsgemäß zu verwendenden Enzyme sind feste, katalytisch wirksame Proteinmaterialien, die einen oder mehrere Typen von Schmutz oder Flecken, wie sie bei der Wasche auftreten, derart abbauen oder verändern, daß der Schmutz oder der Fleck von dem Gewebe oder dem zu waschenden Gegenstand entfernt wird oder der Schmutz oder Fleck in einer nachfolgenden Waschstufe leichter entfernt werden kann. Sowohl ein Abbau als auch ein Verändern erleichtern das Entfernen des Schmutzes. Geeignete Enzyme sind solche, die in einem pH-Bereich von etwa 4 bis etwa 12 und vorzugsweise in dem pH-Bereich von etwa 7 bis etwa 11 und bei einer Temperatur von etwa 10 bis etwa 85°C, vorzugsweise von 21 bis 77°C wirksam sind.

Eine brauchbare Übersicht über Enzyme ist in Principles of Bio-Chemistry von White, Handler, Smith, Stetten, Auflage 1954, enthalten.

Die Zahl der Enzyme, welche einen oder mehrere Typen von Schmutz abbauen oder verändern, ist sehr groß; die Enzyme können aufgrund der Reaktionen, die sie bei einem derartigen Abbau oder Verändern durchlaufen, in 5 Hauptgruppen eingeteilt werden. Diese Gruppen und einige der wichtigsten Untergruppen werden im Nachfolgenden unter Bezug auf ihre Reaktionen beschrieben.

I - Enzyme, welche die Anlagerung oder Entfernung von Wasser katalysieren und dadurch Schmutz, insbesondere Proteinschmutz abbauen.

ORIGINAL INSPECTED

109808/1942

A. Hydrolisierende Enzyme (Hydrolasen, z.B. Proteasen, Esterasen, Carbohydrasen und Nucleasen).

1. Sie spalten Esterbindungen (Carbonsäureesterhydrolasen, Phosphorsäuremonoesterhydrolasen, Phosphorsäurediesterhydrolasen).

2. Sie spalten Glycoside (Glycosidasen).

3. Sie spalten Peptidbindungen ( $\alpha$ -Aminopeptidaminosäurehydrolasen,  $\alpha$ -Carboxypeptidaminosäurehydrolasen).

B. Hydratisierende Enzyme (Hydrasen). Hydratisierende Enzyme können auch als Oxidoreductasen bezeichnet werden.

II. Enzyme, welche die Oxydation oder Reduktion eines Substrats katalysieren (Oxidoreductasen). Diese wirken auf oxydierbaren oder reduzierbaren Schmutz ein und bauen ihn in einer Weise ab, die der Wirkung eines oxydierenden Bleichmittels oder Reduktionsmittels ähnelt.

A. Sie wirken auf  $>\text{CH}-\text{OH}$ -Gruppen von Donatoren (Glucoseoxydase, Alkoholdehydrogenase).

B. Sie wirken auf die Aldehyd- oder Ketogruppe von Donatoren (Xanthinoxidase, Glyceraldehyd-3-Phosphatdehydrogenase).

C. Sie wirken auf die  $>\text{CH}-\text{OH}<$ -Gruppe von Donatoren.

D. Sie wirken auf die  $>\text{CH}-\text{NH}_2$ -Gruppe von Donatoren (Aminosäureoxydasen).

III. Enzyme, welche einen Rest von einem Molekül zu einem anderen überführen (Transferasen) und solchen Schmutz, wie Kohlenwasserstoffschmutz (z.B. Squalen oder Sterol) oder Kohlehydratschmutz so verändern, z.B. solubilisieren, daß er leichter entfernt werden kann.

ORIGINAL INSPECTED

- A. Sie überführen einen Monosaccharidrest (Transglycosidasen)
  - B. Sie überführen einen Phosphorsäurerest (Transphosphorylasen und Phosphomutasen).
  - C. Sie überführen eine Aminogruppe (Transaminasen).
  - D. Sie überführen eine Methylgruppe (Transmethy lasen).
  - E. Sie überführen eine Acetylgruppe (Transacety lasen).
- IV. Enzyme, welche Bindungen ohne Gruppenüberführung spalten oder bilden (Desmolasen) und solchen Schmutz, wie Kohlenwasserstoffschmutz (z.B. Squalen oder Sterol) abbauen und leichter entfernbar machen.
- A. Enzyme, welche C-C-Bindungen, C-O-Bindungen und C-N-Bindungen bilden (Ligasen).
  - B. Enzyme, welche C-C-Bindungen, C-O-Bindungen und C-N-Bindungen spalten (Lyasen).
- V. Enzyme, welche Moleküle isomerisieren (Isomerasen) und solchen Schmutz, wie Lipoid- und Kohlehydrat-Schmutz ändern und, z.B. durch Solubilisieren leichter entfernbar machen.
- A. Racemasen und Epimerasen.
  - B. Cis-trans-Isomerasen.
  - C. Intramolekulartransferasen.
  - D. Intramolekularoxydoreduktasen.

In einigen Fällen kann ein einzelnes Enzym mehr als einer dieser Klassen angehören. Eine Anzahl von Enzymreaktionen sind nicht hinreichend genug geklärt, als daß sie in der vorstehenden Klassifizierung aufgeführt werden könnten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Hydrolasen, Hydrasen, Oxydoreduktasen und Desmolasen den Schmutz abbauen und dadurch entfernen oder leichter entfernbar machen, und die Transferasen und Isomerasen den Schmutz verändern und dadurch leichter entfernbar machen. Unter diesen Gruppen werden die Hydrolasen besonders bevorzugt.

Die Hydrolasen katalysieren die Anlagerung von Wasser an das Substrat, d.h. an die Substanz, z.B. den Schmutz, mit welchem sie reagieren; auf diese Weise bewirken sie im allgemeinen eine Zerstörung oder einen Abbau eines solchen Substrats. Diese Zerstörung des Substrats ist besonders wertvoll für das normale Waschverfahren, weil das Substrat und der daranhängende Schmutz gelockert und damit leichter entfernt werden. Aus diesem Grunde sind die Hydrolasen die wichtigste und bevorzugteste Enzymunterklasse zur Verwendung zu Reinigungszwecken. Besonders bevorzugte Hydrolasen sind die Proteasen, Esterasen, Carbohydrasen und Nucleasen, wobei die Proteasen das größte Schmutzabbauvermögen haben.

Die Proteasen katalysieren die Hydrolyse der Peptidbindungen von Proteinen, Polypeptiden und verwandten Verbindungen zu freien Amino- und Carboxylgruppen und zerstören auf diese Weise die Proteinstruktur im Schmutz. Spezifische Beispiele für Proteasen, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, sind Pepsin, Trypsin, Chymotrypsin, Collagenase, Keratinase, Elastase, Subtilisin, BPN<sup>1</sup>,

ORIGINAL UNREPRODUCED

1008000/1042

Papain, Bromelin, Carboxypeptidase A und B, Aminopeptidase, Aspergillopeptidase A und B. Bevorzugte Proteasen sind Serinproteasen, die im neutralen bis alkalischen pH-Bereich wirksam sind und von Mikroorganismen, wie Bakterien, Pilzen und Schimmel gebildet werden. Serinproteasen, welche durch Säugetiere gebildet werden, z.B. Pancreatin, sind in saurem Medium brauchbar.

Esterasen katalysieren die Hydrolyse eines Esters, z.B. eines Lipidschmutzes zu einer Säure und einem Alkohol. Spezifische Beispiele für Esterasen sind Gallenlipase, Pankreaslipase, Pflanzenlipasen, Phospholipasen, Cholinesterasen und Phosphotasen. Esterasen wirken hauptsächlich in sauren Systemen.

Carbohydrasen katalysieren die Zerstörung von Kohlehydratschmutz. Spezifische Beispiele für diese Enzymklasse sind Maltase, Saccharase, Amylase, Cellulase, Pectinase, Lysosym,  $\alpha$ -Glycosidase und  $\beta$ -Glycosidase. Sie wirken hauptsächlich in sauren bis neutralen Systemen. Die Nucleasen katalysieren die Zerstörung von Nucleinsäuren und verwandten Verbindungen und bauen rückständigen Zellschmutz, wie Hautschuppen ab. Zwei spezifische Beispiele für diese Untergruppe sind Ribonuclease und Desoxyribonuclease.

Die verwendeten Enzyme werden gewöhnlich in trockener, pulveriger Form erhalten und gelagert, obwohl sie auch erfindungsgemäß als wässrige Aufschlämmung verwendet werden können. Die trockene Pulverform kann am leichtesten gehandhabt werden und ist gewöhnlich beständiger als Enzyme in einer wässrigen Aufschlämmung.

109800/1042

ORIGINAL INSPECTED

Die Enzyme als solche haben Moleküldurchmesser von etwa 30 bis zu einigen Tausend Å-Einheiten. Die Teilchendurchmesser der verwendeten Enzympulver sind jedoch normalerweise viel größer, weil einzelne Enzymmoleküle agglomerieren oder bei der Enzymgewinnung inerte Träger, wie organische Bindemittel, Natrium- oder Calciumsulfat oder Natriumchlorid anlagern. Enzyme werden in Lösung erzeugt. Die Träger werden nach der Filtration einer solchen Lösung zugesetzt, um das Enzym in feiner Form auszufüllen, worauf es getrocknet wird; Calciumsalze stabilisieren auch Enzyme. Die Kombination aus Enzym und inertem Träger enthält gewöhnlich etwa 2 bis etwa 80% wirksames Enzym. Die erfindungsgemäßen Enzyme, einschließlich der Beispiele, sind meistens so fein, daß sie durch ein Tyler-Standardsieb mit 20 Maschen (0,85 mm) hindurchgehen, obgleich häufig größere Agglomerate gefunden werden. Einige Teilchen von im Handel erhältlichen Enzympulvern sind so fein, daß sie durch ein Tyler-Standardsieb mit 100 Maschen hindurchgehen. Im allgemeinen bleibt eine größere Teilchenmenge auf einem 150-Maschensieb zurück. Die hier verwendeten pulverförmigen Enzyme haben also eine Teilchengröße von etwa 1 mm bis etwa 1 Mikron, allgemeiner von 1 mm bis 0,01 mm. Die in den Beispielen genannten Enzympulver haben Teilchengrößen in diesem Bereich. Die im Handel erhältlichen Enzympulverprodukte sind brauchbar und sind im allgemeinen trockene Pulverprodukte, welche aus etwa 2 bis etwa 80% aktivem Enzym in Verbindung mit einem inerten pulverförmigen Träger

wie Natrium- oder Calciumsulfat, Natriumchlorid, Ton oder Stärke als restliche 98 bis 20% bestehen. Der aktive Enzymgehalt eines Handelsproduktes hängt ab von den angewandten Herstellungsmethoden und ist nicht kritisch, solange das Waschmittel die gewünschte enzymatische Wirksamkeit aufweist. Viele dieser Handelsprodukte enthalten die bevorzugten Proteasen als wirksames Enzym. In den meisten Fällen ist der Hauptbestandteil der Proteasen ein Subtilisin; außerdem können Lipasen, Carbohydrasen, Esterasen und Nucleasen neben den Proteasen oder allein in diesen Handelsprodukten enthalten sein.

Spezifische Beispiele für handelsübliche Enzymprodukte sind: Alcalase, von der Novo Industri, Kopenhagen, Dänemark; Maxatase, Koninklijke Nederlandsche Gist-Bn Spiritusfabriek N.V., Delft, Niederlande; Protease B-4000 und Protease AP, Schweizerische Ferment A.G., Basel, Schweiz; CRD-Protease, Monsanto Company, St. Louis, Missouri; Viokase, VioBin Corporation, Monticello, Illinois; Pronase-P, Pronase-AS und Pronase-AF, alle von der Kaken Chemical Company, Japan, Rapidase P-2000, Rapidase, Seclin, Frankreich; proteolytische Enzymprodukte von der Clinton Corn Products, Division of Standard Brands, New York (Teilchengröße 1mm bis 0,1mm);

Takamine, Bromelain 1:10, HT-proteolytisches Enzym 200, Enzym L-W, (aus Pilzen statt aus Bakterien), Miles Chemical Company, Elkhart, Indiana; Rhozym P-11 - Konzentrat, Pectinol, Lipase B, Rhozyme PF, Rhozyme J-25, Rohm and Haas, Philadelphia, Pennsylvania, (Rhozyme PF und J-25 haben Salz- und Maisstärketräger und sind Proteasen mit Diastase-Wirksamkeit); Amprozyme 200, Jacques Wolf & Company, eine Tochtergesellschaft der Hopco Chemical Company, Newark, New Jersey.

CRD-Protease, (auch Monsanto DA-10 genannt) ist ein brauchbares pulverförmiges Enzymprodukt. CRD-Protease soll nach Angaben durch Mutation eines *Bacillus Subtilis*-Organismus erhalten werden. Sie besteht aus etwa 80% neutraler Protease und 20% alkalischer Protease. Die neutrale Protease hat ein Molekulargewicht von etwa 44000 und enthält 1 bis 2 Atome Zink pro Molekül. Seine Teilchengröße liegt hauptsächlich zwischen 0,03 und 0,1  $\mu$ m. Die CRD-Protease kann in einem wässrigen System mit einem pH-Wert von etwa 5,4 bis etwa 8,9 verwendet werden. Sie kann so subereitet werden, daß sie einen aktiven Enzymgehalt von 20 bis 75% hat. Die Anwesenheit von  $\text{CaCl}_2$  in dem Enzympulver erweitert den pH-Bereich, in dem das Enzym verwendet werden kann. Dieses Enzym kann in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit ausgezeichnetem Erfolg in Waschlösungen von etwa 10 bis etwa 66°C und bei niedrigeren pH-Werten für Vorwäsche oder höheren pH-Werten für Hauptwäsche eingesetzt werden.

109808/1942



Pronase-P, Pronase-AS und Pronase AF sind pulverförmige Enzymprodukte, die ebenfalls mit Vorteil gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Diese Enzyme werden aus der Kulturbrühe von *Streptomyces Griseus* gewonnen, die zur Streptomycinherstellung dient. Sie werden mittels einer aufeinanderfolgenden Harzkolonnenbehandlung isoliert. Die Hauptkomponente der Pronase ist eine neutrale Protease, die als *Streptomyces Griseus*-Protease bezeichnet wird. Dieses Enzymprodukt enthält ein Calciumsalz als Stabilisator und ist ziemlich beständig in einem breiten pH-Bereich, z.B. von 4 bis 10 und in einem Temperaturbereich von 10 bis 66°C.

Ein anderes, für die erfindungsgemäßen Detergensenzusammensetzungen bevorzugtes Enzymprodukt, welches auch in einigen der Beispiele genannt ist, ist ein proteolytisches Enzym, und zwar eine Serinprotease der Novo Industrie A/S, Kopenhagen, die unter der Handelsbezeichnung Alcalase verkauft wird. Alcalase wird in einem Prospekt dieser Firma als ein proteolytisches Enzympräparat beschrieben, welches durch Unterwasserfermentation eines bestimmten Stammes von *Bacillus Subtilis* gewonnen wird. Die hauptsächliche Enzymkomponente von Alcalase ist Subtilisin. Ausser seiner proteolytischen Wirksamkeit zeigt Alcalase noch andere Formen von wünschenswerter enzymatischer Wirksamkeit. Alcalase ist ein feines hellgraues Pulver mit einem Gehalt an kristallinem wirksamem Enzym von etwa 6% und einer Partikelgröße von 1,2 bis 0,01 mm und kleiner, wobei 75% durch ein Sieb

- 23 -

von 100 Maschen (Tyler) gehen. Der Rest des Pulvers besteht hauptsächlich aus Natriumchlorid, Calciumsulfat und verschiedenen organischen Trägermaterialien. Alcalase ist in Lösung ausserordentlich beständig. Z.B. kann Alcalase einen pH-Wert von etwa 9 bei relativ hohen Temperaturen, d.h. 66 bis 77°C für kurze Zeit vertragen. Bei 49°C verändert sich die Wirksamkeit von Alcalase bei diesem pH-Wert praktisch nicht über 24 Stunden. Alcalase kann mit Erfolg in den erfindungsgemäßen Seifen- und Detergenzusammensetzungen verwendet werden.

Die Wahl des zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Produkten bestimmten besonderen Enzyms hängt von den Verwendungsbedingungen ab, einschließlich Träger-pH-Wert, Zusammensetzungs-pH-Wert, Gebrauchs-pH-Wert und Gebrauchstemperatur, sowie von dem Schmutztyp, der abgebaut oder verändert werden soll. Das Enzym kann so ausgewählt werden, daß für eine Reihe von gegebenen Verwendungsbedingungen eine optimale Aktivität und/oder Stabilität erzielt wird.

Die pulverförmigen Enzyme werden auf den körnigen Träger in den erfindungsgemäßen Waschmittelszusammensetzungen in einer Menge aufgebracht, daß etwa 0,001% bis etwa 20%, vorzugsweise 0,01% bis 5% Enzym auf das Gesamtgewicht aus Enzympulver und Träger kommen. Wenn der Träger mit dem Enzym gleichmäßig mit Detergengranulat zu einer Detergenzusammensetzung verschnitten wird, dann liegt die Enzymkonzentration gewöhnlich zwischen 0,001% und 2%, allgemein

109808/1942

zwischen 0,005% und 0,5% der Detergensenzusammensetzung. Unter Berücksichtigung des inerten Trägers in handelsüblichen pulverförmigen Enzymprodukten kann die Menge an Enzymprodukt (Enzym + Träger), das auf den körnigen Träger aufgebracht ist, bis zu 40%, vorzugsweise bis zu 20% des Gesamtgewichts von Enzym plus körnigem Träger ausmachen.

Die organischen Detergensverbindungen, die wahlweise als Komponenten in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können, sind Seife und anionische, nicht-ionische, ampholytische und zwitterionische synthetische Detergentien und Gemische daraus, wofür folgende Beispiele genannt seien:

(a) wasserlösliche Seife: Beispiele für geeignete Seifen zur erfindungsgemäßen Verwendung sind die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Alkanolammonium- (z.B. Triäthanolammonium-) Salze von höheren Fettsäuren, die etwa 10 bis etwa 22 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders brauchbar sind die Natrium- und Kaliumsalze von Fettsäuregemischen aus Kokosnußöl und Talg, d.h. Natrium- und Kaliumtalg- und-Kokosnußseife.

(b) Anionische synthetische Nichtseifen-Detergentien, eine bevorzugte Gruppe, können kurz beschrieben werden als wasserlösliche Salze, insbesondere Alkalimetallsalze von organischen Schwefelsäurereaktionsprodukten, die in ihrer Molekülstruktur einen Alkylrest mit etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen und einen Sulfonsäurerest oder einen Schwefelsäureesterrest enthalten. (der Ausdruck "Alkyl"

ORIGINAL INSPECTED

109808/1842

umfaßt auch den Alkylteil von höheren Acylresten). Wichtige Beispiele für die synthetischen Detergentien, welche einen Teil der bevorzugten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bilden, sind die Natrium- oder Kaliumalkylsulfate; insbesondere die, die durch Sulfatieren der höheren Alkohole ( $C_8 - C_{18}$ ) erhalten werden, welche durch Reduktion der Glyceride von Talg oder Kokosnußöl gebildet werden; Natrium- oder Kaliumalkylbenzolsulfonate, in welchen die Alkylgruppe etwa 9 bis etwa 15 Kohlenstoffatome enthält, einschließlich der in den USA-Patenten 2 220 099 und 2 477 383 beschriebenen (der Alkylrest kann eine gerade oder verzweigte aliphatische Kette sein); Natriumalkylglyceryläthersulfonate, insbesondere die Äther der höheren Alkohole aus Talg und Kokosöl; Natriumkokosölfettsäuremonoglyceridsulfate und -sulfonate; Natrium- oder Kaliumsalze oder Schwefelsäureester des Reaktionsproduktes von 1 Mol eines höheren Fettalkohols (z.B. Talg- oder Kokosnußölkohole) und etwa 1 bis 6 Mol Äthylenoxyd; Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylphenoläthylenoxydäthersulfat mit etwa 1 bis etwa 10 Äthylenoxydeinheiten pro Molekül, wobei die Alkylreste 8 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthalten; die Umsetzungsprodukte von mit Isäthionsäure veresterten und mit Natriumhydroxyd neutralisierten Fettsäuren, deren Fettsäure z.B. aus Kokosnußöl stammt; Natrium- oder Kaliumsalze von Fettsäureamid eines Methyltaurids, in welchem die Fettsäuren z.B. aus Kokosnußöl stammen, und andere dem Fachmann bekannte Detergentien, von denen einige in den USA-Patenten

2 486 921, 2 486 922 und 2 396 278 beschrieben sind. Andere wichtige anionische Detergentien, sulfonierte Olefine, sind z.B. die Reaktionsprodukte von  $\alpha$ -Olefinen mit gasförmigem  $\text{SO}_3$ .

Nichtionische synthetische Detergentien können allgemein als Verbindungen bezeichnet werden, die durch die Kondensation von Alkylenoxydgruppen (hydrophyl) mit einer organischen hydrophoben Verbindung gebildet werden, welche aliphatisch oder alkylaromatisch sein kann. Die Länge des hydrophilen oder Polyoxyalkylen-Restes, welcher mit einer bestimmten hydrophoben Gruppe kondensiert wird, kann leicht so eingestellt werden, daß eine wasserlösliche Verbindung erhalten wird, in welcher die hydrophilen und hydrophoben Elemente ausgewogen sind. Eine andere Klasse hat semipolare Merkmale. Bevorzugt werden die folgenden Klassen nichtionischer synthetischer Detergentien:

(1) Eine Klasse von nichtionischen synthetischen Detergentien unter der Handelsbezeichnung "Pluronic". Diese Verbindungen werden gebildet durch Kondensation von Äthylenoxyd mit einer hydrophoben Base, welche durch Kondensation von Propylenoxyd mit Propylenglycol entsteht. Der hydrophobe Teil des Moleküls, welcher natürlich Wasserunlöslichkeit hervorruft, hat ein Molekulargewicht von etwa 1500 bis 1800. Die Anlagerung von Polyoxyäthylenresten an diesen hydrophoben Teil erhöht die Wasserlöslichkeit des Moleküls als Ganzes, und der flüssige Charakter des Produktes wird so lange beibehalten, bis der Polyoxyäthylengehalt etwa 50% des Gesamtgewichtes des Kondensationsproduktes ausmacht.

ORIGINAL INSPECTED

109808/1942

(2) Die Polyäthylenoxydkondensate von Alkylphenolen, z.B. die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen, die eine Alkylgruppe mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen entweder in einer geraden oder verzweigten Kette haben, mit Äthylenoxyd, wobei dieses Äthylenoxyd in Mengen von etwa 5 bis 25 Mol Äthylenoxyd pro Mol Alkylphenol enthalten ist. Der Alkylsubstituent in solchen Verbindungen kann von polymerisiertem Propylen, Diisobutylen, Octen oder Nonen beispielsweise stammen.

(3) Nichtionische synthetische Detergentien, die durch Kondensation von Äthylenoxyd mit dem Umsetzungsprodukt aus Propylenoxyd und Äthylendiamin erhalten werden; beispielsweise solche Verbindungen, die etwa 40 bis etwa 80 Gew.% Polyoxyäthylen enthalten, ein Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 11000 haben und durch die Umsetzung von Äthylenoxydgruppen mit einer hydrophoben Base gebildet werden, welche das Reaktionsprodukt von Äthylendiamin mit überschüssigem Propylenoxyd darstellt; diese Base hat ein Molekulargewicht von etwa 2500 bis 3000.

(4) Das Kondensationsprodukt von 8 bis 22 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen Alkoholen mit gerader oder verzweigter Kette mit Äthylenoxyd, z.B. ein Kokosnußalkoholäthylenoxydkondensat mit 5 bis 30 Mol Äthylenoxyd pro Mol Kokosnußalkohol, wobei der Kokosnußalkoholteil 10 bis 14 Kohlenstoffatome enthält.

(5) Die Ammonium-, Monoäthanol- und Diäthanolamide von Fettsäuren mit einem Acylteil von etwa 8 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen. Diese Acylteile stammen normalerweise von natürlich vorkommenden Glyceriden, z.B. Kokosnußöl, Palmkernöl, Sojabohnenöl,

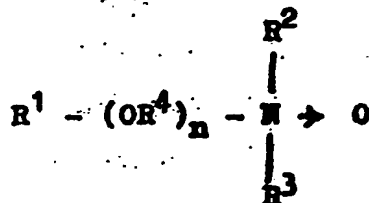
BAD ORIGINAL

109908/1942

- 28 -

Talg, können jedoch auch synthetisch hergestellt sein, z.B. durch die Oxydation von Petroleum oder durch Hydrierung von Kohlenmonoxyd nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren.

(6) Langkettige tertiäre Aminoxyde der folgenden allgemeinen Formel



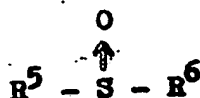
in welcher  $R^1$  für einen Alkylrest mit etwa 8 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  und  $R^3$  für Methyl-, Äthyl- oder Hydroxyäthylreste und  $R^4$  für Äthylen stehen und  $n$  0 bis etwa 10 ist. Der Pfeil in der Formel ist eine herkömmliche Darstellung für eine semipolare Bindung. Spezifische Beispiele für Aminoxyddetergentien sind: Dimethyldodecylaminoxyd, N-Cetyldimethylaminoxyd, Bis-(2-Hydroxyäthyl)dodecylaminoxyd, Bis-(2-Hydroxyäthyl)-3-dodecoxy-1-hydroxypropylaminoxyd.

(7) Langkettige tertiäre Phosphinoxyde der folgenden allgemeinen Formel  $RR'R''P \rightarrow O$ , in welcher  $R$  für einen Alkyl-, Alkenyl- oder Monohydroxyalkylrest mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und  $R'$  und  $R''$  jeweils für Alkyl- oder Monohydroxyalkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht. Der Pfeil in der Formel ist eine herkömmliche Darstellung für eine semipolare Bindung. Beispiele für geeignete Phosphinoxyde sind im USA-Patent 3 304 263 gegeben und umschließen Dimethyldodecylphosphinoxyd, Diäthyl-dodecylphosphinoxyd und Dimethyl-(2-hydroxydodecyl)phosphinoxyd.

ORIGINAL INSPECTED

109808/1942

## (8) Langkettige Sulfoxyde der Formel



in welcher  $\text{R}^5$  für einen Alkylrest mit etwa 10 bis etwa 28 Kohlenstoffatomen, 0 bis etwa 5 Ätherbindungen und 0 bis etwa 2 Hydroxylsubstituenten steht, wobei mindestens ein Teil von  $\text{R}^5$  ein Alkylrest mit 0 Ätherbindungen und etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen ist, und in welcher  $\text{R}^6$  für einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 2 Hydroxylgruppen steht. Spezifische Beispiele für solche Sulfoxyde sind: Dodecylmethylsulfoxyd, 3-Hydroxytridecylmethylsulfoxyd, 3-Methoxytridecylmethylsulfoxyd, 3-Hydroxy-4-dodecoxybutylmethylsulfoxyd.

(d) Ampholytische synthetische Detergentien können allgemein als Derivate von aliphatischen sekundären und tertiären Aminen beschrieben werden, in welchen der aliphatische Rest geradkettig oder verzweigt sein kann und in welchen einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und einer eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxy-, Sulfo-, Sulfato-, Phosphato- oder Phosphonogruppe enthält. Beispiele für Verbindungen, die hinunter fallen, sind Natrium-3-dodecylaminopropionat und Natrium-3-dodecylaminopropansulfonat.

(e) Zwitterionische synthetische Detergentien können allgemein beschrieben werden als Derivate von aliphatischen quaternären Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen, in welchen der aliphatische Rest geradkettig oder verzweigt sein



kann, und in welchen einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und einer eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxy-, Sulfo-, Sulfato-, Phosphato- oder Phosphonogruppe enthält. Beispiele für Verbindungen, die hierunter fallen, sind 3-(N,N-Dimethyl-N-Hexadecylammonio)propan-1-sulfonat und 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat, welche besonders wegen ihrem ausgezeichneten Kaltwasser-Waschvermögen bevorzugt werden, z.B. gemäß dem Kanadischen Patent 708 148.

Die Waschmittelzusammensetzung gemäß der Erfindung wird zubereitet, indem man das pulverförmige Enzym in Gegenwart von Wasser so aufbringt, daß die oben genannten wünschenswerten Produktmerkmale erzielt werden. Das bei dem Aufbringen angewendete Wasser beträgt etwa 1 bis etwa 25 Gew.-% des in dem körnigen Träger verwendeten hydratisierbaren Salzes. Der bevorzugte Bereich ist 5 bis 15%. Wasser in solchen Mengen reicht aus, um eine wirksame Handhabung des Enzyms und des Trägers zu ermöglichen und ein zufriedenstellendes Aufziehen des Enzyms zu bewirken. Eine größere Wassermenge als die für diesen Zweck notwendige wird vorzugsweise vermieden, um eine maximale Resthydratisierbarkeit in dem teilweise hydratisierten, hydratisierbaren Salz des körnigen Trägers zu belassen.

Das Wasser kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Aufbringen des Enzyms nach einer der folgenden Methoden angewendet werden, welche sämtlich unter Bewegung durchgeführt werden:

- (1) Das Wasser kann zum Benetzen des körnigen Trägers verwendet werden, worauf sofort das Enzympulver auf den benetzten Träger aufgebracht wird;
- (2) Das Wasser kann auf ein trockenes mechanisches Gemisch aus körnigem Träger und Enzympulver gegeben werden;
- (3) Der körnige Träger, Enzympulver und Wasser können zu etwa der gleichen Zeit zusammengegeben werden;
- (4) Das Enzympulver kann mit Wasser angeschlämmt und die entstandene Aufschlammung auf den körnigen Träger aufgesprüht werden.

Bei den Methoden (1), (2), und (3) wird Wasser dem System gleichmäßig zugesetzt, vorzugsweise als feiner Spray und unter Bewegung des feinverteilten Materials. Das Wasser kann aufgesprüht werden, während Träger und Enzym in einem Mischer, z.B. einem Zementmischer, Bandmischer, einem Taumelmischer oder einem Muldenagglomerator bewegt werden, oder das Wasser kann auf den Träger und das Enzym aufgesprüht werden, wobei diese in Form eines fallenden Schleiers aus trockenem feinverteiltem Material vorliegen. Der im USA-Patent 3 154 496 beschriebene Apparat kann hierfür verwendet werden. Das Aufbringen von Enzymen in größeren Gewichtsmengen kann besser nach den Methoden (2) und (3) als nach den Methoden (1) und (4) erfolgen. Das nach den Methoden (2) und (3) zugesetzte Wasser kann weitere Mengen des gleichen Enzympulvers oder ein anderes Enzympulver enthalten. Wenn die Methode (4) angewendet wird, dann wird die Enzymschlammung auf den körnigen Träger aufgebracht, vorzugsweise als feiner Spray, wobei der körnige Träger wie bei den Methoden (1) bis (3) bewegt wird.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einschließlich der Methoden (1) bis (4) verwendete Menge Wasser soll ausreichen, um das gewünschte Aufbringen zu bewirken, soll jedoch nicht etwa 90%, vorzugsweise 50% der gesamten Hydratationskapazität des hydratisierbaren Salzes übersteigen. Diese Wassermenge liegt gewöhnlich zwischen 1 und 25%, vorzugsweise zwischen 5 und 15 Gew.% des hydratisierbaren Salzes. Das Wasser zum Zubereiten einer Aufschlämmung aus Enzypulver soll ausreichend sein, um eine bequeme Handhabung der Aufschlämmung zu ermöglichen, d.h. um diese pumpbar und sprühbar zu machen. Vorzugsweise wird gerade so viel Wasser verwendet, wie hierfür nötig ist. Die genaue Wassermenge für diesen Zweck schwankt etwas, je nach dem Typ des Enzyms und dem Typ des Trägerpulvers, welches mit dem Enzym verbunden sein kann, und reicht vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 3 Teilen Wasser pro Teil Enzymprodukt (Enzym + Trägerpulver). Mehr als etwa 3 Teile Wasser sind gewöhnlich unnötig und können zu einer übermäßigen Wassermenge in dem hydratisierbaren Salz führen; weniger als etwa 1 Teil Wasser bedingt Sprühprobleme, z.B. Düsenverstopfung und Pumpschwierigkeiten. Das Aufbringungsverfahren soll bei normalen Temperaturen durchgeführt werden, d.h. bei unter etwa 66°C, vorzugsweise bei weniger als 38°C.

Es war überraschend, daß das Enzypulver auf den körnigen Träger so leicht aufzieht, so fest daran haftet und während und nach dem Aufbringungsprozeß stabil bleibt, obwohl Wasser zu diesem Aufbringen verwendet wird.

Die Waschmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind wirksam für Reinigungszwecke in hartem und weichem Wasser, insbesondere bei der Entfernung oder beim Erleichtern des Entfernens von Schmutz, Flecken und anderen Fremdstoffen von Textilien und Geweben. Beispielsweise machen sie in wirksamer Weise den am häufigsten anzutreffenden Schmutz auf Kleidungsstücken leichter entfernbar oder entfernen ihn: Hautschuppen oder andere Keratin- und Lipoidgemische von Triglyceriden, Wachsester, Kohlenwasserstoffe, freie Festsäuren, Sterole und Lipoproteine, z.B. Blut, Seife, Eigelb, Farbe, Schmierstoffe, Öl und Fettflecke. Wenn das verwendete Enzym amylolytische Wirksamkeit besitzt, ist das erfindungsgemäße Detergensprodukt, einschließlich der Produkte der Beispiele, besonders brauchbar zum Geschirrspülen und zum Reinigen von Töpfen und Pfannen außer der Verwendung zum Reinigen von verschmutzten Geweben.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die Mengen- und Prozentangaben für Enzymkomponenten in den Beispielen beziehen sich nicht auf aktive Enzyme, sondern auf pulverförmige Enzymprodukte aus aktivem Enzym und pulverförmigem Träger. Z.B. enthält, wie bereits erwähnt, "Alcalase" 6% aktives Enzym.

In den Beispielen 1 bis 5 wird die Enzymaufschlammung auf den körnigen Träger in einem Zementmischer aufgesprüht, wobei die Sprühdüsen außerhalb des Mixers angebracht sind und der Sprühstrahl nach innen gerichtet wird.

- 34 -

In den Beispielen 1 bis 5 kann die Enzymwirksamkeit nach der Casein-Methode bestimmt werden. Bei dieser Testmethode wird eine bestimmte Menge Casein, ein Phosphoprotein der Milch, in Wasser gelöst und dann eine bestimmte Menge der Enzymzusammensetzung der Caseinlösung zugesetzt. Dieses Gemisch wird für eine bestimmte Zeitdauer bei einer konstanten Temperatur gehalten. Die Umsetzung zwischen dem Enzym und dem Casein wird mit einer starken Säure, z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure abgebrochen. Das überschüssige Casein wird ausgefällt und dann von dem Gemisch abfiltriert. Die überschüssige Säure wird mit einer starken Base titriert. Die zur Neutralisation der Säure erforderliche Menge an Base ist ein Kennzeichen für die enzymatische Wirksamkeit. Diese Methode wird in einzelnen erläutert in "THE pH-STAT AND ITS USES IN BIOCHEMISTRY, METHODS OF BIOCHEMICAL ANALYSIS von Glick, Ban 4, Seiten 171 bis 211 (1957) und in ENZYMES von Dixon und Webb, Seiten 23 bis 24 (1958).

In den Beispielen betreffen alle Wasserangaben in den verschiedenen Rezepturen Wasser in Form von Hydratationswasser, entweder in dem körnigen Träger und/oder den hydratisierbaren Salzen, die mit dem körnigen Träger vermischt sind, z.B. sprühtrockneten synthetischen Detergenskörnern.

Die Zusammensetzungen und das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung werden durch die folgenden Beispiele erläutert. Diese Beispiele sollen die Erfindung nicht begrenzen. Alle Mengen- und Prozentangaben und Verhältnisse in der Beschreibung und den Ansprüchen beziehen sich auf das Gewicht wenn nichts anderes angegeben ist.

109809/1942

Beispiel 1

Körnige Detergensenzusammensetzungen werden nach den folgenden Rezepturen hergestellt:

<u>Bestandteile</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Natrium-C <sub>12</sub> -alkylbenzolsulfonat (aus Tetrapropylen	31,8%	32,4%	35,0%
Natriumtripolyphosphat	30,7%	22,7%	24,5%
Natriumsilikat	6,1%	6,2%	6,7%
Natriumsulfat	8,8%	9,0%	9,7%
Tetranatriumpyrophosphat (Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )		6,8%	
Alcalase (Proteolytisches Enzym)	0,72%	0,72%	0,72%
Wasser	8,7%	8,8%	9,5%
Verschiedene Detergensenzusätze	Rest auf 100 %		

A. Eine wässrige Aufschlammung aus 38,7% Alcalase und 61,3% Wasser wird auf Natriumtripolyphosphat in wasserfreier körniger Form aufgesprüht, das ein Teilchengröße von etwa 0,2 bis etwa 1 mm hat. Der entstandene körnige Träger enthält 8% proteolytisches Enzympulver, 78% teilweise hydratisiertes Natriumtripolyphosphat und 14% Hydratationswasser. Der Träger mit dem aufgetragenen Enzym wird dann mit anderen Detergenskomponenten in Form von sprühgetrocknetem Granulat von etwa der gleichen Größe wie das körnige Natriumtripolyphosphat zu der Zusammensetzung A mechanisch vermischt.

B. Eine wässrige Aufschlammung aus 38,7% Alcalase und 61,3% Wasser wird auf wasserfreies körniges Tetranatriumpyrophosphat von einer Teilchengröße von 0,2 bis 1 mm gesprüht. Der entstandene körnige Träger enthält 8% aufgezogenes proteolytisches

- 36 -

Enzym, 79% teilweise hydratisiertes  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und 13% Hydrationswasser, Der Träger wird dann mit dem aufgezogenen Enzym mit Detergenskomponenten in Form von sprühgetrocknetem Granulat von etwa der gleichen Teilchengröße wie die Pyrophosphatkörner zu der Zusammensetzung B mechanisch vermischt.

C. Die Zusammensetzung C wird hergestellt, indem die gleiche Menge Enzym wie in den Zusammensetzungen A und B mit Detergenskomponenten in Form von sprühgetrocknetem Granulat trocken vermischt werden. Das gepulverte Enzym hat die Neigung, sich von den sprühgetrockneten Körnern abzusondern.

Beim Testen der Zusammensetzungen A, B und C auf Stabilität zeigen A und B, verglichen mit C insgesamt eine überlegene Stabilität bei bestimmten Zeit- und Feuchtigkeitsbedingungen. Das pulverförmige Enzym in den Zusammensetzungen A und B sondert sich nicht wesentlich ab.

### Beispiel 2

Die folgenden körnigen Detergensenzusammensetzungen A, B und C werden hergestellt

<u>Bestandteile</u>	(%)		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Natrium- $\text{C}_{10-14}$ -alkylbenzolsulfonat	18,9	17,2	22
Laurylmonoäthanolamid	2,1	1,9	2,4
Natriumtripolyphosphat	31,8	35,8	43,8
Natriumsilikat	5,0	4,5	5,8
Natriumsulfat	12,9	12,1	15,4
Natriumperborat	20,0	20,0	—
Alcalase (Proteolytisches Enzym)	0,6	0,6	0,6
Wasser	5,3	6,4	6,8

Verschiedene Detergensenzusätze

Rest auf 100%

109808/1942

- 37 -

Die Detergensenzusammensetzung A wird durch trocknes Mischen des proteolytischen Enzympulvers mit sprühgetrocknetem Detergensgranulat hergestellt. Die Detergensenzusammensetzungen B und C verwenden einen körnigen Träger mit darauf aufgezo-genem proteolytischen Enzympulver. Der Träger mit aufgebrachtem Enzym wird hergestellt, indem eine 34% Alkalasepulver enthaltende wässrige Aufschlammung auf wasserfreies körniges Natriumtripolyphosphat der in Beispiel 1 verwendeten Art gesprüht wird. Der Träger mit Enzym enthält 8,1% Alkalase auf 76% teilweise hydratisiertem körnigem Natriumtripolyphosphat aufgezo-gen; der Rest ist Hydratwasser. Der Träger mit Enzym wird mit anderen Detergenskomponenten mechanisch vermischt, welche in Form von sprühgetrocknetem Granulat von etwa der gleichen Teilchengröße wie der Träger, so daß die Zusammensetzungen B und C entstehen. Beim Testen der Zusammensetzungen A, B und C zeigen die Zusammensetzungen B und C eine überlegene Stabilität gegenüber der Zusammensetzung A. Ausserdem tritt bei der Zusammensetzung A, nicht jedoch bei den Zusammensetzungen B und C das Problem der Absonderung von Enzympulver auf.

### Beispiel 3

Die folgenden körnigen Detergensenzusammensetzungen werden hergestellt:

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>			
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Natrium-C <sub>12</sub> -alkylbenzolsulfonat (aus Tetrapropylen)	23,8	23,8	12,9	12,9
Laurylmonomethanolamid	2,5	2,5	1,4	1,4
Natriumtripolyphosphat	40,0	40,0	61,0	61,0
Natriumsilikat	6,3	6,3	3,5	3,5
Natriumsulfat	16,6	16,6	9,1	9,1
Proteolytisches Enzym	5,0(a)	5,0(b)	1,58(a)	1,94(b)
Wasser	7,4	7,4	7,7	7,7

109800/1942



- 38 -

In den Zusammensetzungen A und B werden die pulverförmigen Enzyme (a) und (b) in die körnigen Detergenezusammensetzungen durch trockenes Mischen eingearbeitet. Für die Zusammensetzungen C und D werden die pulverförmigen Enzyme (a) und (b) hergestellt, indem wässrige Aufschlämmungen aus 35% Enzym und 65% Wasser auf wasserfreies körniges Natriumtripolyphosphat der in Beispiel 1 verwendeten Art aufgesprüht werden. Der nach diesem Verfahren erhaltene körnige Träger mit aufgebrachtem Enzym enthält etwa 4,5% Enzym, 87% teilweise hydratisiertes Natriumtripolyphosphat und 8,5% Hydratationswasser. Es wird dann mit den anderen körnigen Detergenzkomponenten, welche als sprühgetrocknetes Granulat vorliegen zu den Zusammensetzungen C und D vermischt. Proteolytisches Enzym (a), (Rapidase P2000 von RAPIDASE, Seclin, Frankreich) und (b), (Protease AP von der Schweizerische Ferment A.G., Basel) enthalten etwa ein Zehntel des in Alcalase enthaltenen proteolytischen Enzyms.

Die Zusammensetzungen C und D sind hinsichtlich Stabilität und Absonderungsverhalten den Zusammensetzungen A und B überlegen.

#### Beispiel 4

Die körnigen Detergenezusammensetzungen A, B, C und D werden hergestellt:

<u>Bestandteile</u>	(%)			
	A	B	C	D
Natrium-C <sub>10-14</sub> -alkylbenzolsulfonat	22,1	22,7	22,9	23,7
Laurylmonöthanolamid	2,4	2,5	2,5	2,6
Natriumtripolyphosphat	42,3	38,0	38,5	40,0
Natriumsilikat	5,9	6,0	6,0	6,3
Tetranatriumpyrophosphat	—	3,3	—	—
Dinatriumpyrophosphat(Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ).	—	—	2,6	—
Natrinsulfat	15,4	14,7	16,0	16,6
Proteolytisches Enzym(Alcalase)	0,5	0,6	0,5	0,6
Wasser	6,8	7,1	7,1	7,4
Verschiedene Detergenzsätze	Rest auf 100%			

109808/1942

Für die Detergensenzusammensetzung A wird das Enzym zubereitet durch Aufsprühen einer wässrigen Aufschlammung aus 40% Alcalase und 60% Wasser auf wasserfreies körniges Natriumtripolyphosphat der in Beispiel 1 genannten Art (pH-Wert einer 1%igen Lösung 9,7). Der körnige Träger mit aufgebrachtem Enzympulver enthält etwa 8% Enzym, 80% teilweise hydratisiertes Natriumtripolyphosphat und 12% Hydratationswasser. Der Träger wird mit anderen Detergenskomponenten, die in Form von sprühgetrocknetem Detergensgranulat mit etwa der gleichen Teilchengröße wie der Träger vorliegen, vermischt. Die Zusammensetzung B wird ähnlich hergestellt, verwendet jedoch wasserfreies, körniges  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  von ähnlicher Teilchengröße (pH-Wert einer 1%igen Lösung 10,1).

Die Zusammensetzung C wird in der gleichen Weise wie A oder B hergestellt; das Enzym wird auf wasserfreies körniges  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (pH-Wert einer 1%igen Lösung 4,2) welches einen Wasserdampfdruck von weniger als 13,15 mm Hg bei 20°C und 1 atm hat, aufgesprüht.

In der Zusammensetzung D wird das Enzympulver mit dem als sprühgetrocknetes Granulat vorliegenden Detergens trocken vermischt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (A, B und C) sind in ihrer Stabilität der trockengemischten Zusammensetzung (D) überlegen und zeigen nicht die Absonderungserscheinungen der trockengemischten Zusammensetzung.

#### Beispiel 5

In diesem Beispiel wird ein Enzym (Alcalase) mit Wasser gemischt, und auf körniges, wasserfreies Natriumtripolyphosphat gesprüht.

Dazu werden 258 g Alcalase in einen Glasbecher gegeben, welcher 516 g Wasser von Raumtemperatur (21°C) enthält. Das Gemisch wird von Hand mit einem Spatel bewegt, bis eine fließende, homogene Dispersion erhalten wird. Diese Dispersion hat eine leicht höhere Viskosität als Wasser und einen pH-Wert von etwa 7,0.

5 kg körniges, wasserfreies Natriumtripolyphosphat mit einer solchen Teilchengrößenverteilung, daß etwa 100% durch ein Tyler-Standardsieb mit 12 Maschen gehen und etwa 100% auf einem Tyler-Standardsieb mit 100 Maschen zurückbleiben, sowie einer Dichte von 0,7 g pro ccm werden in einem Zementmischer mit Prallwänden gegeben. Dann wird der Mischer angestellt.

Eine mit Luftdruck betriebene Sauganlage wird in den Becher gestellt, der die wässrige Enzymdispersion enthält. Die wässrige Enzymdispersion wird aus dem Becher angesaugt und auf die Natriumtripolyphosphatkörner gesprüht. Das Wasser wird durch das Natriumtripolyphosphat als Hydratationswasser gebunden, und das Enzympulver zieht auf die teilweise hydratisierten Tripolyphosphatkörner auf. Diese Zusammensetzung enthält etwa 4,5% aufgebrachtes Alcalasepulver und etwa 9% Hydratationswasser.

361 g dieses körnigen Natriumtripolyphosphatträgers mit aufgebrachtem Enzym werden mit 7,5 kg eines sprühgetrockneten Detergensgranulats mechanisch vermischt, welches etwa die gleiche Teilchengröße wie der Tripolyphosphatträger hat und folgende Zusammensetzung in Gew.% aufweist:

	<u>Gew. %</u>
Ein Gemisch aus 55% Natriumtalgalkylsulfat und 45% linearem Natriumalkylbenzolsulfonat mit einer Alkylkettenverteilung von 16% C <sub>11</sub> , 27% C <sub>12</sub> , 35% C <sub>13</sub> und 22% C <sub>14</sub>	17,5
Natriumtripolyphosphat	50,0
Natriumsilikat mit einem SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O - Verhältnis von 1,8:1	6,0
Kokosnußfettshureammoniumamid	2,5
Natriumsulfat	14,0
Wasser	10,0

Die entstandene Detergenzusammensetzung hat eine Dichte von etwa 0,7 g pro cm<sup>3</sup>, und die empfohlene Gebrauchsmenge in gewöhnlichen Waschmaschinen ist eine halbe Tasse. Sie zeigt eine überlegene Stabilität und überlegene Waschkraft und keine Absonderungsprobleme hinsichtlich des Enzypulvers.

#### Beispiel 6

Detergenagranulat wurde aus den folgenden Bestandteilen zubereitet

	<u>Gewichtsteile</u>
Anionische Paste	35,64
Natriumtripolyphosphat	69,0
Wasser	27,80
Natriumsulfat	4,48

Die anionische Paste enthielt

	<u>Gewichtsteile</u>
Natriumtalgalkylsulfat	5,06
Lineares Natriumalkylbenzolsulfonat (siehe Beispiel 5)	4,14
Natriumsulfat	6,16
Wasser	<u>20,28</u>
Insgesamt	35,64

Die vorstehend genannten Bestandteile wurden aufgeschlämmt und dann bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 2,18% (Hydratationswasser) springgetrocknet. Die Dichte der entstandenen körnigen Detergenzusammensetzung betrug etwa 0,4 g pro ccm, die Teilchengrößenverteilung: maximal etwa 99% durch ein Tyler-Standardsieb mit 14 Maschen und etwa 100% auf einem Tyler-Standardsieb mit 100 Maschen.

Eine Aufschlammung wurde zubereitet, die 1,5 Teile Wasser je Teil Alkalaspulver enthielt, und 10 Teile dieser Aufschlammung wurden auf 92 Teile Detergenkörner gesprüht. Die Detergenkörner wurden in einem Muldenagglomerator zu einem fallenden Schleier verformt, und das Wasser-Alcalase-Gemisch wurde gleichmäßig auf die herabfallenden Teilchen gesprüht. Das Wasser wurde als Hydratationswasser gebunden und die Alcalase auf die Oberfläche der teilweise hydratisierten Körner aufgebracht. Der Hydratationsdampfdruck der fertigen Körner entspricht einer relativen Feuchtigkeit von weniger als 70% bei 1 atm und 20°C. Der körnige Träger mit aufgebrachtem Ensympulver enthielt ( in Gewichtsteilen:

Körniger Träger(teilweise hydratisiert)	92
Alcalase	4
Hydratationswasser	6

Wird in diesem Beispiel die Alcalase durch das gleiche Gewicht an Monsanto DA-10 (40%aktive Protease) ersetzt, dann werden ähnliche Ergebnisse, jedoch eine höhere Enzymwirksamkeit erhalten.

Diese Körner können zu einer leuchtenden Farbe eingeführt werden, um der Detergenzusammensetzung, insbesondere beim Vermischen mit dem Detergenaggregulat von Beispiel 7 ein auffallendes Aussehen zu erteilen.

Beispiel 7

Eine körnige Detergensenzusammensetzung wird aus den folgenden

Komponenten zubereitet:

	<u>Teile</u>
Anionische Paste von Beispiel 6	65,26
Natriumtripolyphosphat	45,93
Natriumsilikatlösung (43% Feststoffe, 57% Wasser)	13,79
Kokosnussfettsäuremonohäthanolamid	1,35
Natriumsulfat	1,0

Diese Bestandteile werden aufgeschlämmt und dann bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 10,2% sprühgetrocknet. Die Teilchengrößenverteilung: etwa 100% durch ein Tyler-Standard-Sieb mit 12 Maschen und etwa 100% auf einem Tyler-Standard-Sieb mit 100 Maschen; Dichte etwa 0,4 g pro ccm.

5 Teile des in Beispiel 6 hergestellten körnigen Trägers mit aufgebrachtem Enzym werden mit 95 Teilen des Detergenogramulats von Beispiel 7 vermischt. Dieses Gemisch ist als Grobwaschmittel geeignet. Es ist besonders wirksam zum Entfernen von Flecken aller Art sowohl von weissen als auch gefärbten waschbaren Geweben. Das Enzympulver sondert sich von dem Rest des Detergenogramulats nicht ab.

In der nachfolgenden Tabelle wird das Gemisch von Beispiel 7 (7-1,2 und 3) mit einem Produkt gleicher Zusammensetzung verglichen, in welchem Alcalasepulver mit Detergenogramulat von Beispiel 7 zu dem Produkt Nr. 4 einfach trocken vermischt wurde. Die Produkte wurden in Pappbehältern für Lagerungstests verpackt.

1617190

Produkt:	7 - 1	7 - 2	7 - 3	Nr. 4
Testbeding- ungen:	21°C, Umgebungs- feuchtigkeit	49°C, Umgebungs- feuchtigkeit	32°C, 80% relat. Feuchtigk.	32°C, 80% relat. Feuchtigkeit

Tage

0	0.295	0,295	0,295	0,23
4	---	---	0,21	0,17
7	---	---	---	0,14
9	0,30	0,33	0,27	---
12	---	---	---	0,09
14	0.32	0,32	0,25	---
17	---	---	0,27	---
20	---	---	---	0,037
21	---	---	0,26	---
28	---	---	0,23	---
29	---	0,33	---	---
34	---	---	0,20	---
35	---	0,27	---	---

In einem Zeitraum von 20 Tagen verlor das trockengemischte Detergensprodukt Nr. 4 fast 85% seiner enzymatischen Wirksamkeit. Die erfindungsgemäße Detergensenzusammensetzung 7 - 1, 2 und 3 zeigte im Wesentlichen keinen Verlust an enzymatischer Wirksamkeit über längere Zeiträume.

Die enzymatische Wirksamkeit wurde in diesem Beispiel nach der Azocoll-Methode bestimmt. Diese Methode basiert auf der Freisetzung eines wasserlöslichen Farbstoffes aus einem wasserunlöslichen Protein-Farbstoff-Substrat (Azocoll) durch ein proteolytisches Enzym. Die Menge an unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen freigesetztem Farbstoff wird spektrophotometrisch gemessen. Die enzymatische Wirksamkeit wird aus der Menge an freigesetztem Farbstoff berechnet.

ORIGINAL INSPECTED

109808/1942.

**Beispiel 8**

In diesem Beispiel wurde ein Bandmischer mit obenliegenden Wasserdüsen verwendet. Auf den Mischer wurden 100 kg Enzym-pulver (Alcalase) und 340 kg körniges wasserfreies Natriumtripolyphosphat mit einer Teilchengröße von 0,2 bis 1 mm und einem Schüttgewicht von 0,44 bis 0,51 g pro ccm gegeben. Während das Enzympulver und das Natriumtripolyphosphat innig vermischt wurden, wurden 60 kg Wasser durch die obenliegenden Sprüher während einer Mischzeit von 15 Minuten zugegeben. Die entstandenen 500 kg körniges Natriumtripolyphosphat mit aufgezogenem Enzympulver enthielten 12% Hydratationswasser. 5 Teile dieses Trägers plus Enzym können mit 95 Teilen des Detergensgranulats von Beispiel 6 zu einer Detergenzusammensetzung vermischt werden.

**Beispiel 9**

Eine Enzym-Wasser-Aufschlammung wie in Beispiel 6 wird zubereitet und unter Verwendung der Sprühmethode von Beispiel 6 auf Natriumtetraboratkörner gesprüht. Die Boratkörner haben eine Dichte von 0,5 g pro ccm, eine Teilchengröße von 1,4 bis 0,14 mm und einen Feuchtigkeitsgehalt von 2%. Der entstandene körnige Träger mit aufgebrachtem Enzym enthält 92% teilweise hydriertes Natriumtetraborat, 4% Alcalase und 6% Hydratationswasser.

5 Teile des Trägers und Enzyms dieses Beispiels werden mit 95 Teilen des Detergensgranulats von Beispiel 6 vermischt. Die entstandene körnige Detergenzusammensetzung ist als Grobwaschmittel geeignet. Der körnige Träger und das aufgebrachte Enzym sondern



sich in dem abgepackten Produkt nicht vom Detergensgranulat ab. Die Stabilität des aufgebrauchten Enzyms ist verbessert.

#### Beispiel 10

In diesem Beispiel werden ähnliche Ergebnisse wie in den Beispielen 8 und 9 erhalten, wenn Alcalase ganz oder zum Teil durch andere Enzympulver ersetzt wird, um teilweise hydratisierte, körnige Tripolyphosphat- und Boratträger mit aufgebrauchten Enzym herzustellen, die als Waschmittel mit verbesserter Stabilität und verbessertem Absonderungsverhalten brauchbar sind. Die handelsüblichen Enzympulver, die anstelle von Alcalasen unter Erzielung der erfindungsgemäßen Vorteile verwendet werden können, sind: Maxatase, Protease B-4000, Protease AP, CRD Protease, Viokase, Pronase-P, Pronase-AS, Pronase-AP, Rapidase P-2000, Takamine, Bromelain 1:10, HM Proteolytisches Enzym 200, Enzym L-W, Thozyme P-11-Konzentrat, Pectinal, Lipase B, Rhosym PF, Rhosym J-25, Amprosyme 200. Andere Enzymklassen, welche anstelle von Alcalase eingesetzt werden können, sind Pepsin, Trypsin, Chymotrypsin, Collagenase, Keratinase, Elastase, Ficin, Subtilisin, BPN', Papain, Bromelin, Carboxylase, Aminopeptidase, Aspergillopeptidase A und B, Gallenlipase, Pancreaslipase, Pflanzenlipasen, Phospholipasen, Cholinesterasen, Phosphatasen, Maltase, Saccharase, Amylase, Cellulase, Pectinase, Lysozym,  $\alpha$ -Glycosidase,  $\beta$ -Glycosidase, Ribonuclease und Desoxyribonuclease.

Alle Enzyme dieses Beispiels haben die gewünschte enzymatische Wirksamkeit und werden in trockener Pulverform erhalten und

gelagert. Die Enzyme haben Teilchendurchmesser von etwa 1 mm bis 1 Mikron, im Allgemeinen von 0,1 mm bis 0,01 mm. Sie haben einen wirksamen Enzymgehalt von etwa 2 bis etwa 80%.

#### Beispiel 11

Wird das hydratisierbare Salz von Beispiel 10 ganz oder zum Teil durch die folgenden hydratisierbaren Salze oder deren Gemische ersetzt, dann werden ähnliche Ergebnisse wie in Beispiel 10 erhalten. Die Salze werden in wasserfreier oder leicht hydratisierter Form zu Beginn des Aufbringungsverfahrens verwendet. Es wird genügend Wasser eingesetzt, um die gewünschte Aufbringung zu erreichen und das hydratisierbare Salz bis zu 30 - 50% seiner gesamten Hydratationskapazität teilweise zu hydratisieren. Diese hydratisierbaren Salze sind: Natriumsulfat, Ammoniumpyrophosphat, Natriumhexametaphosphat, Trinatriumäthylendiamintetraacetat, Trikalium-N-(2-Hydroxyäthyl)-äthylendiamintriacetat, Trinatriumnitrilotriacetat, Tetranatriumäthan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat, Trilithiumäthylendiphosphonat, Tripatriumäthylendiphosphonat, Pentanatriumäthan-1,1,2-triphosphonat, Dinatriumäthan-2-Carboxy-1,1-Diphosphonat, Dikalium-carboxyldiphosphonat und Tri (triäthanolammonium) isopropylidendiphosphonat. Die hydratisierbaren Salze haben eine solche Teilchengrößenverteilung, daß nicht mehr als etwa 30% der Körner auf einem Tyler-Standardsieb mit 14 Maschen zurückgehalten werden und nicht mehr als 7% durch ein Tyler-Standardsieb mit 100 Maschen hindurchgehen. Im allgemeinen ist die Teilchengrößenverteilung so, daß etwa 100% der Körner durch ein Tyler-Standardsieb mit 12 Maschen hindurchgehen und etwa 100% auf

- 48 -

einem Tyler-Standardsieb von 100 Maschen zurückgehalten werden. Diese hydratisierbaren Gerüststoffsalze werden vorzugeweise in einer Form angewendet, in welcher ihr durchschnittliches Schüttgewicht zwischen 0,2 und 0,8 g/ccm, z.B. bei 0,5 g/ccm liegt.

#### Beispiel 12

Wenn in Beispiel 1 das Natriumalkylbenzolsulfonat durch eins der vorliegenden Detergenzien ersetzt wird, dann werden im wesentlichen gleiche Ergebnisse erhalten: Natriumkokosnußseife lineares Natriumalkylbenzolsulfonat mit einer Kettenlängenverteilung von 10% C<sub>10</sub>, 30% C<sub>11</sub>, 35% C<sub>12</sub>, 16,5% C<sub>13</sub>, 8% C<sub>14</sub> und 0,5% C<sub>15</sub>, Natriumtalgalkylsulfat, das Kondensationsprodukt von 1 Mol Kokosnußalkohol mit 5 Mol Äthylenoxyd, das Kondensationsprodukt von 1 Mol Octylphenol mit 20 Mol Äthylenoxyd, das Kondensationsprodukt von 1 Mol Kokosnußalkohol mit 20 Mol Äthylenoxyd, Dimethylhydroxydodecylaminoxyd, Cetyldimethylphosphinoxyd, Natrium-3-dodecylaminopropionat und 3-(N,N-Dimethyl-N-decylammonium)-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

Die vorstehende Beschreibung erlähutert die Erfindung anhand bestimmter bevorzugter Ausführungsformen, auf welche die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist, da Abweichungen, Variationen und Modifikationen für den Fachmann naheliegend sind.

109808/1942

Patentansprüche

1. Körniges Wasch- und Reinigungsmittel, das im wesentlichen aus einem auf einen körnigen Träger aufgetragenen pulverförmigen Enzym besteht, dadurch gekennzeichnet, daß es ein teilweise hydratisiertes, hydratisierbares Salz enthält, welches einen pH-Wert von 4 bis 14 in wässriger Lösung und einen Wasserdampfdruck von höchstens 13,15 mm Hg bei 20°C und Atmosphärendruck hat.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger eine Teilchengröße von etwa 0,075 mm bis etwa 3,33 mm hat, und daß das hydratisierbare Salz ein Gerüststoffsalt ist, welches in wässriger Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11 aufweist.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym eine Hydrolase ist und das hydratisierbare Salz zu nicht mehr als etwa 50%, bezogen auf seine gesamte Hydratationskapazität, hydratisiert ist, und daß das Salz Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat oder Natriumtetraborat ist.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolase eine Protease, Esterase, Carbohydrazo oder Nuclease und das hydratisierbare Salz Natriumtripolyphosphat ist.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym eine Serinprotease und in einer Menge von etwa 0,001% bis etwa 20%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Enzympulvers plus körnigen Träger enthalten ist.

6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus etwa 0,2% bis etwa 30% des Mittels nach Anspruch 2 und insbesondere nach Anspruch 3 und aus etwa 99,8% bis 70% eines Detergenesgranulats besteht, welches im wesentlichen aus organischen Detergentien und einem Gerüststoffsalt besteht. 109808/1942

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus etwa 0,2% bis etwa 30% des Mittels nach Anspruch 4 besteht, und daß das organische Detergens ein anionisches synthetisches Detergens und das Gerüststoffsalt Natriumtripolyphosphat ist.

8. Verfahren zur Herstellung des Mittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den körnigen Träger mit pulverförmigem Enzym in Gegenwart einer Wassermenge in Berührung bringt welche ausreicht, das hydratisierbare Salz teilweise zu hydratisieren und dadurch das Enzym auf den Träger aufzubringen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser einem bewegten Gemisch aus Enzypulver und körnigem Träger zugegeben wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das zugesetzte Wasser zusätzliches Enzypulver enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aufschlämmung aus Wasser und Enzypulver auf den körnigen Träger unter Bewegung gesprüht wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß das hydratisierbare Salz Natriumtripolyphosphat ist.

13. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein körniges Perborat oder ein körniges, Perborat enthaltendes Detergens mit dem körnigen Träger plus aufgebrachtem Enzym vermischt wird.

Für: Procter & Gamble European Technical  
Center  
Strombeek- Bever / Belgien

ORIGINAL INSPECTED

*M. Bui*  
Rechtsanwalt

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**